

06.11.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/533963

PCT/JPO3/1428

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月 8日

出願番号  
Application Number: 特願2002-325655  
[ST. 10/C]: [JP2002-325655]

出願人  
Applicant(s): 第一工業製薬株式会社  
パルテック株式会社  
東レ株式会社

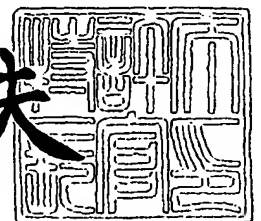
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

RECEIVED  
12 FEB 2004  
WIPO PCT

2004年 1月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13702

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01G 25/02

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市篠原町1丁目10番9号

    【氏名】 佐飛 峯雄

【発明者】

    【住所又は居所】 京都市中京区六角猪熊町598番地

    【氏名】 石田 聡

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府寝屋川市国守町1205番地33号

    【氏名】 米原 稔

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市五月が丘東6番C-401号

    【氏名】 木村 敏昭

【特許出願人】

    【識別番号】 000003506

    【氏名又は名称】 第一工業製薬株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 302010884

    【氏名又は名称】 パルテック株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065226

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

    【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800075

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニア水和物微粒子およびジルコニア原料粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニア水和物微粒子スラリーを、パルス燃焼ガスに接触させるジルコニア水和物微粒子の製造方法。

【請求項 2】 前記ジルコニア水和物微粒子スラリーが、中和水酸化物、中和共沈水酸化物、加水分解物またはこれらの複合物からなる請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 前記スラリー中のジルコニア水和物微粒子が  $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$  である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 前記パルス燃焼ガスが、周波数範囲  $50 \sim 1,000 \text{ Hz}$ 、圧力振幅  $\pm 0.2 \text{ kg/cm}^2$  以上、音圧  $100 \sim 200$  デシベルおよび接触ガス温度  $100 \sim 1,000^\circ\text{C}$  である請求項 1、2 または 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 または 4 記載の製造方法によって得られるジルコニア水和物微粒子を仮焼、粉碎および造粒するジルコニア原料粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジルコニア水和物微粒子の製造方法および得られるジルコニア水和物微粒子からジルコニア原料粉末を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラミックスの粉末は、従来から金属塩の中和水酸化物、中和共沈水酸化物、加水分解物またはそれらの複合物からなる水和物を析出し、その析出物を静置乾燥、噴霧乾燥などの乾燥方法で粉末化した後、仮焼し粉碎してセラミックス粉末を得ていた。

【0003】

特許文献 1 には、ジルコニア系微粉末の製造方法として、ジルコニウム塩に第

2成分としてイットリウムまたはセリウムの塩からなる水溶液などを溶解し、この水溶液を急速乾燥後酸素存在下で焼成し、その焼成体を湿式粉碎し、乾燥して原料粉末を得る方法が開示されている。また、特許文献2には、水溶性ジルコニウム塩の加水分解法や中和沈殿法で得られたスラリーを噴霧乾燥し、それを仮焼して原料粉末とする方法が開示されている。しかし、特許文献1記載の方法により、ジルコニア系微粉末を得る場合は、ジルコニウム塩水溶液を急速に乾燥し仮焼するために、仮焼時に発生する塩酸ガスによる装置の腐食対策をとる必要があり、さらに仮焼後の湿式粉碎工程が必須である。一方、特許文献2記載の方法の場合は、水溶液中で生成した微細な粒子が、乾燥時の水分の表面張力の影響で凝集するので、微細粒子を製造することは困難であった。そのため、得られた乾燥物を焼成してジルコニア原料粉末を得る場合は、焼成後の粉末を粉碎して細粒化および均一化する必要があった。

#### 【0004】

このように、噴霧乾燥により製造された乾燥物は、さらに機械的に粉碎すれば微細粒になるが、工程が2段階となり製造コスト面からみても必ずしも満足のいくものではない。このことは、静置乾燥により製造された乾燥物についても同様である。また、粉碎しないまでも、たとえば、噴霧乾燥による乾燥を実施する場合、微細な粒子粉末を得るためには、高圧ノズルや、高速回転するアトマイザーを用いて、セラミックス水和物微粒子を含んだ液滴を出来るだけ微細化して乾燥する必要があった。しかし、この場合、ノズルのつまりや、アトマイザーの高速回転による装置の磨耗、水の表面張力による粒子同士の凝集を避けることが困難である。そして、水の表面張力の作用を抑制する為には、界面活性剤などの添加物を加える必要があり、高純度のセラミックス水和物を得る事は困難であった。

#### 【0005】

ところで、特許文献3には、珪酸化合物水溶液をパルス衝撃波乾燥して珪酸化合物を製造する方法が開示されている。しかし、この方法は、無定形含水珪酸化合物粉末を加熱焼成する場合に、加熱焼成工程における加熱脱水時間を短くし、焼成工程の熱負荷を軽減することを目的として検討されたものであり、粒子径分布のシャープな粒子を得ることについては検討されていなかった。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開 2000-327416 号公報

## 【特許文献2】

特開平 5-246720 号公報

## 【特許文献3】

特開平 9-175812 号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、粒子径分布がシャープなジルコニア原料粉末を得るために、ジルコニア水和物微粒子スラリーの粉末化の際に、粒子同士の熱による凝集や付着などを抑制する、ジルコニア水和物微粒子スラリーの新規な粉末化方法を提供することである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、粒子同士の凝集によって引き起こされる、粒子径分布がシャープなジルコニア原料粉末を得るための種々の問題点を、ジルコニア水和物の乾燥にパルス燃焼乾燥機に代表される衝撃波を利用した乾燥方式を用いることで、界面活性剤などの添加物を加えることなく解決できることを見出した。

## 【0009】

すなわち、本発明は、ジルコニア水和物微粒子スラリーを、パルス燃焼ガスに接触させるジルコニア水和物微粒子の製造方法に関する。

## 【0010】

前記ジルコニア水和物微粒子スラリーが、中和水酸化物、中和共沈水酸化物、加水分解物またはこれらの複合物からなることが好ましい。

## 【0011】

前記スラリー中のジルコニア水和物微粒子が  $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

## 【0012】

前記パルス燃焼ガスが、周波数範囲50～1,000Hz、圧力振幅±0.2kg/cm<sup>2</sup>以上、音圧100～200デシベルおよび接触ガス温度100～1,000℃であることが好ましい。

## 【0013】

本発明は、前記の製造方法によって得られるジルコニア水和物微粒子を仮焼、粉碎および造粒するジルコニア原料粉末の製造方法に関する。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

ジルコニア水和物とは、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウムをそれぞれ単独もしくはこれらの混合物と、酸化イットリウム、水酸化イットリウム、酸化セリウムおよび／または水酸化セリウムとを含んだ水和物（以下、これを「複合ジルコニア水和物」という）をいう。

## 【0015】

酸化ジルコニウムもしくは水酸化ジルコニウム、酸化イットリウムもしくは水酸化イットリウム、または酸化セリウムもしくは水酸化セリウムは、ジルコニウム塩、イットリウム塩またはセリウム塩の水溶液の、加水分解またはアルカリもしくはアンモニアの添加によって生成することができる。

## 【0016】

ジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどがあげられる。その他に水酸化ジルコニウムと酸（硫酸、塩酸、硝酸など）との混合物を使用してもよい。これらのなかでも、経済性、取り扱いの容易性、後処理の容易性から、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウムまたは水酸化ジルコニウムと塩酸または硝酸との混合物を用いるのが好ましい。

## 【0017】

イットリウム塩としては、オキシ塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウムなどがあげられる。その他に水酸化イットリウムと酸（硫酸、塩酸、硝酸など）との混合物を使用してもよい。これらのなかでも、経済性、取り扱いの容易性、後処理の容易性から、オキシ塩化イットリウム、硝酸イットリウム

または水酸化イットリウムと塩酸または硝酸との混合物を用いるのが好ましい。

#### 【0018】

セリウム塩としては、オキシ塩化セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウムなどがあげられる。その他に水酸化セリウムと酸（硫酸、塩酸、硝酸など）との混合物を使用してもよい。これらのなかでも、経済性、取り扱いの容易性、後処理の容易性から、オキシ塩化セリウム、硝酸セリウムまたは水酸化セリウムと塩酸または硝酸との混合物を用いるのが好ましい。

#### 【0019】

酸化イットリウムおよび／または酸化セリウムの含有量は、ジルコニアに対して、好ましくは1.0～10重量%、より好ましくは2～6重量%、さらに好ましくは4.5～5.5重量%である。この含有量が1.0重量%未満であると、正方晶ジルコニア粒子の安定性が低下する傾向がある。また、10重量%を超えると、立方晶ジルコニア粒子の割合が増加し、これを原料に用いた焼結体の靱性などが低下する傾向がある。

#### 【0020】

さらに、ジルコニア水和物には、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物を含有してもよい。

#### 【0021】

これらを混合したスラリー中の複合ジルコニア水和物微粒子の粒子径は、好ましくは0.05～50  $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは0.1～20  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.3～15  $\mu\text{m}$ である。この粒子径が0.05  $\mu\text{m}$ 未満であると、パルス燃焼乾燥を実施しても凝集により粒子径が増大する傾向がある。また、50  $\mu\text{m}$ を超えると、パルス燃焼ガスによる粒子の破碎効果が小さくなり、乾燥後の粒子径が大きくなる傾向がある。

#### 【0022】

スラリー中の複合ジルコニア水和物微粒子の、中和水酸化物、中和共沈水酸化物、加水分解物またはこれらの複合物の濃度は、乾燥物換算で、好ましくは5～40重量%であり、より好ましくは10～30重量%である。濃度が5重量%未



満であると、乾燥後の粒子径が細くなりすぎ、捕集が困難となる傾向がある。  
また、濃度が40重量%を超えると、乾燥後の粒子径が大きくなり、かつ粒子径分布がブロードとなる傾向がある。

#### 【0023】

ジルコニア粒子の複合物の混合方法としては、可溶ジルコニウム塩類および可溶性第2成分の塩類（および可溶性アルミニウム塩類）を水に溶解して混合溶液を作製後、加水分解し、ジルコニウム塩類を水和ジルコニアとした後、中和処理した複合ジルコニア水和物を得る方法、上記混合溶液を中和共沈して複合水酸化物として、複合ジルコニア水和物を得る方法、ジルコニア粒子と酸化イットリウム粒子および/または酸化セリウム粒子をそれぞれ単独で溶媒中に懸濁させた後、それらを混合する方法、ならびにジルコニア粒子と酸化イットリウム粒子および/または酸化セリウム粒子を混合した後に溶媒中に懸濁させる方法などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0024】

スラリー調製時に使用される溶媒としては、水、アルコール、水／アルコール混合溶液、メチルエチルケトン／水混合溶液などをあげることができる。これらのなかでも、経済性、安全性の点から、水または水／アルコール混合溶液が好ましい。

#### 【0025】

複合ジルコニア水和物微粒子は、複合ジルコニア水和物微粒子スラリーをパルス燃焼ガスに接触させることで製造することができる。

#### 【0026】

パルス燃焼ガスを発生するパルス燃焼システムとしては、たとえば、特開平8-40720号公報に記載された乾燥装置があげられる。このシステムは、パルス燃焼器、乾燥室、サイクロン、バグフィルターを備えている。

#### 【0027】

パルス燃焼ガスとは、通常毎秒50～1000回のサイクルで脈動する燃焼ガスである。この燃焼ガスはパルス燃焼器により発生する。その燃焼ガス雰囲気中へ送られるスラリーは、熱風乾燥効果ならびに音圧や圧力を含む脈動作用による

物理的衝撃特性によって、瞬時に乾燥される。こうして乾燥された物質は成分の化学変化などを生じないので、パルス乾燥器は、熱風源として効果的である。

#### 【0028】

パルス燃焼ガスの周波数範囲は、好ましくは50～1,000Hz、より好ましくは100～900Hz、さらに好ましくは125～550Hzである。周波数が50Hz未満であると、低周波数による振動障害を生じる恐れがある。また、周波数が1,000Hzを超えると、十分な乾燥効果を得ることができない傾向がある。

#### 【0029】

パルス燃焼ガスの圧力振幅は、好ましくは $\pm 0.2 \text{ kg/cm}^2$ 以上、より好ましくは $\pm 0.4 \text{ kg/cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $\pm 0.6 \text{ kg/cm}^2$ 以上である。圧力振幅が $\pm 0.2 \text{ kg/cm}^2$ 未満であると、粒子の分散効果が十分に得られない傾向がある。

#### 【0030】

パルス燃焼ガスの音圧は、好ましくは100～200デシベル、より好ましくは120～160デシベル、さらに好ましくは140～150デシベルである。音圧が100デシベル未満であると、分散した粒子近傍での音波による空気の繰返し減圧作用による十分な攪拌作用や乾燥作用が得られない傾向がある。また、音圧が、200デシベルを超えると、防音対策に多大の費用を要する傾向がある。

#### 【0031】

パルス燃焼ガスの接触ガス温度は、好ましくは100～1,000℃、より好ましくは150～700℃、さらに好ましくは200～500℃である。接触ガス温度が100℃未満であると、粒子が十分に乾燥されない傾向がある。また、接触ガス温度が1,000℃を超えると、粒子が熱による変性を受けやすい傾向がある。

#### 【0032】

複合ジルコニア水和物微粒子スラリーを、パルス燃焼ガスに接触させることで得られる複合ジルコニア水和物微粒子を、仮焼、粉碎および造粒することで、ジ

ルコニア原料粉末を製造することができる。仮焼装置としては、昇温速度、温度を制御することができる電気炉、ガス炉および電磁誘導加熱炉があげられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0033】

仮焼の温度としては、好ましくは600～1,100℃であり、より好ましくは800～1,000℃である。仮焼温度が600℃未満であると、複合ジルコニア水和物の酸化ジルコニウムと第2成分との固溶が十分ではなくなる上、水分の吸着量が多くなり成形品の焼結時に灼熱減量が大きくなる傾向がある。また、1,100℃を超えると、生成した粒子が粒成長し過ぎて焼結性が悪くなる傾向がある。

#### 【0034】

ジルコニア原料は、その後の焼成および加工によって、例えば、高強度・高靱性を有する刃物や治具、粉碎ボール、摺動部材、機械部品、光通信用部材などのさまざまな構造材料として使用することができる。また、焼成はせずに、研磨剤、化粧品などに添加して使用することができる。

#### 【0035】

以下で、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0036】

##### 【実施例】

(ジルコニア水和物の調製)

加水分解スラリー

オキシ塩化ジルコニウム94.2モル%と塩化イットリウム5.8モル%を含む水溶液を煮沸して加水分解した後、28%アンモニア水で中和して、沈殿物を得た。得られた沈殿物をイオン交換水で洗浄液が硝酸銀水溶液による白濁がなくなるまで水洗いした。水洗い後の沈殿物を乾燥物換算で20重量%になるように調整し、加水分解スラリーを得た。このスラリー中の複合ジルコニア水和物微粒子は、0.1 $\mu$ mであった。

#### 【0037】

## 中和共沈スラリー

オキシ塩化ジルコニウム 94.2 モル%と塩化イットリウム 5.8 モル%を含む水溶液に 28% アンモニア水を添加して、中和して、沈殿物を得た。得られた沈殿物をイオン交換水で洗浄液が硝酸銀水溶液による白濁がなくなるまで水洗いした。水洗い後の沈殿物を乾燥物換算で 10 重量%になるように調整し、中和共沈スラリーを得た。このスラリー中の複合ジルコニア水和物微粒子は、19.2  $\mu\text{m}$ であった。

### 【0038】

(乾燥して得られるジルコニア水和物微粒子の焼成および粉碎)

複合ジルコニア水和物微粒子スラリーを乾燥して得た複合ジルコニア水和物微粒子を、電気炉を用いて 800~1,000℃で焼成した。

焼成後の粉末をアイメックス社製連続式レディーミル (タイプ SLG-03) で所定時間粉碎する。

### 【0039】

(粉末物性測定)

#### 1) 粒子測定方法

測定装置: レーザー回折式粒度分布測定装置 (島津製作所社製 SALD-2000)

測定試料の調製: 0.3% ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液に乾燥物濃度 0.2% となるように試料を加え、100W の超音波発生装置に 2 分間供して、試料を分散させた。その後、粒子径を測定した。

### 【0040】

#### 2) BET 比表面積

測定装置: Gemini 2360 (島津製作所社製)

測定気体: チッ素

測定試料の調製および測定方法: サンプルセルに一定量の試料を入れてチッ素を流し、200℃で 30 分間加熱して脱ガスを行い、サンプルセルとバランスセルとに同時に吸着ガス (チッ素) を流し、両方のセル間の圧力差を検出してサンプルの表面積を計算する。

## 【0041】

## 3) 粉末のみかけ比重測定

測定装置: パウダーテスター (ホソカワミクロン社製)

測定試料の調製および測定方法: 一定容量の空カップの重量を測定しておき、そこへ振動により  $250\mu\text{m}$  のふるいを通したサンプルを落とし入れて、カップに入ったサンプルの重量から比重を計算する。

## 【0042】

## 実施例 1

前記で得られた加水分解スラリーをパルス燃焼乾燥した。パルス燃焼乾燥装置としては、パルテック社製ハイパルコン 25 型を使用した。パルス燃焼乾燥装置により発生するパルス燃焼ガスは、周波数  $550\text{Hz}$ 、圧力振幅  $\pm 0.8\text{kg/cm}^2$ 、音圧  $145\text{デシベル}$ 、接触ガス温度  $280^\circ\text{C}$  とした。スラリーを入口温度  $190\sim 200^\circ\text{C}$ 、出口温度  $80^\circ\text{C}$  になるような条件で乾燥し、乾燥物を  $200$  メッシュステンレス金網で篩い分けた。その篩い分けた粉末の粒子径を測定した。次いで、この粉末を  $800^\circ\text{C}$  および  $1,000^\circ\text{C}$  で焼成した。その焼成体の粒子径および BET 比表面積を測定した。次いで、この焼成体を所定の時間粉碎し、粉碎物を得た。その粉碎物について粒子径を測定した。結果を表 1、表 2 および図 1 に示す。

## 【0043】

## 実施例 2

前記で得られた中和共沈スラリーをパルス燃焼乾燥した。使用したパルス燃焼乾燥装置およびそれにより発生するパルス燃焼ガスは、実施例 1 と同様にした。得られた乾燥物を、前記のように  $200$  メッシュステンレス金網で篩い分けた。その篩い分けた粉末の粒子径を測定した。次いで、この粉末を  $800^\circ\text{C}$  および  $1,000^\circ\text{C}$  で焼成した。その焼成体の粒子径および BET 比表面積を測定した。次いで、この焼成体を所定の時間粉碎し、粉碎物を得た。その粉碎物について粒子径を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

## 【0044】

## 実施例 3

加水分解スラリー中の沈殿物の濃度を乾燥物換算で40重量%にした以外は、実施例1と同様にした。

#### 【0045】

##### 比較例1

前記で得られた加水分解スラリーを、ステンレス製のパレットに入れ、105℃の熱風乾燥機で水分を蒸発させ、静置乾燥した。乾燥後、乳鉢で乾燥物を粉碎し、200メッシュステンレス金網で篩い分けた。その篩い分けた粉末の粒子径を測定した。次いで、この粉末を800℃および1,000℃で焼成した。その焼成体の粒子径およびBET比表面積を測定した。次いで、この焼成体を所定の時間粉碎し、粉碎物を得た。その粉碎物について粒子径を測定した。結果を表1、表2および図1に示す。

#### 【0046】

##### 比較例2

前記で得られた加水分解スラリーを噴霧乾燥した。噴霧乾燥装置としては、大川原製作所社製L-12タイプを使用した。スラリーを、二流体ノズルを用いて入口温度180℃、出口温度80℃になるような条件で乾燥し、乾燥物を200メッシュステンレス金網で篩い分けた。その篩い分けた粉末の粒子径を測定した。次いで、この粉末を800℃および1,000℃で焼成した。その焼成体の粒子径およびBET比表面積を測定した。次いで、この焼成体を所定の時間粉碎し、粉碎物を得た。その粉碎物について粒子径を測定した。結果を表1、表2および図1に示す。

#### 【0047】

##### 比較例3

前記で得られた中和共沈スラリーを静置乾燥した。乾燥方法は比較例1と同様にした。

#### 【0048】

##### 比較例4

前記で得られた中和共沈スラリーを噴霧乾燥した。乾燥装置および乾燥方法は、比較例2と同様にした。

【0049】

【表1】

表 1

表 1

	焼成前シリコニア 水和物粒子の粒子 径 (μm)	焼成後シリコニア水和物の粒子径およびBET比表面積 (粉碎前)						見かけ比重 (g/ml)
		焼成温度						
		800℃		1,000℃				
		粒子径 (μm)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	粒子径 (μm)	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)			
実施例 1	5.3	4.5	25.6	4.2	14.9	0.796		
実施例 2	15.4	18.6	13.6	21.0	5.6	0.753		
実施例 3	11.7	13.0	21.3	12.8	14.0	0.793		
比較例 1	19.1	20.3	31.7	25.0	15.6	0.592		
比較例 2	11.8	10.8	30.6	9.3	15.6	0.820		
比較例 3	38.2	38.3	21.8	31.9	7.5	0.777		
比較例 4	21.7	22.1	19.0	25.0	5.6	0.773		

【0050】

【表 2】

表 2

焼成温度 粉碎時間	800℃				1,000℃			
	0分	5分	30分	60分	0分	5分	30分	60分
実施例 1	4.5	0.6	0.2	0.2	4.2	0.4	0.2	0.2
実施例 2	18.6	0.7	0.5	0.4	21.0	0.4	0.3	0.3
実施例 3	13.0	0.9	0.5	0.5	12.8	0.6	0.4	0.4
比較例 1	20.3	3.5	0.9	0.6	25.0	2.5	0.4	0.3
比較例 2	10.8	0.7	0.5	0.5	9.3	1.5	0.3	0.2
比較例 3	38.3	15.0	1.2	0.4	31.9	13.2	0.6	0.4
比較例 4	22.1	8.6	0.5	0.4	25.0	9.5	0.5	0.3

【0051】

図 1 から、本発明のパルス燃焼ガスでスラリー中の複合ジルコニア水和物微粒子を乾燥させることによって、水の表面張力の影響による凝集作用を界面活性剤



などの添加物を添加することなく、乾燥物の粒子径を小さくできることが明らかとなった。また、この粒子は、極めてシャープな粒子径分布を有していた。

#### 【0052】

表1から、本発明によって得られたジルコニア水和物微粉末の充填かさ密度は、静置乾燥または噴霧乾燥することで得られたジルコニア水和物粉末の粒子と同程度であることが明らかとなった。また、本発明によって得られたジルコニア水和物微粉末の粒子径を、加水分解スラリーを用いた場合は、約 $5\mu\text{m}$ 以下にすることができ、中和共沈スラリーを用いた場合は、約 $20\mu\text{m}$ 以下にすることができた。

#### 【0053】

また、パルス燃焼乾燥においては、スプレ어의つまりや高速回転による装置の摩耗を生じることはなかった。

#### 【0054】

表2から、本発明によって得られたジルコニア水和物微粉末を焼成した後に行う粉碎工程において、粒子径を揃えるための粉碎時間を極めて少ない時間で行えることが明らかとなった。

#### 【0055】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、水の表面張力の影響による凝集作用を界面活性剤などの添加物を用いることなく、従来の乾燥方法で得られたジルコニア水和物と同程度のかさ密度を有し、粒子径が小さく、かつ非常にシャープな粒子径分布を有するジルコニア水和物微粉末を得ることができる。また、ジルコニア水和物微粉末の焼成後に行う粉碎工程を、極めて少ない時間で行なうことができる。

##### 【図面の簡単な説明】

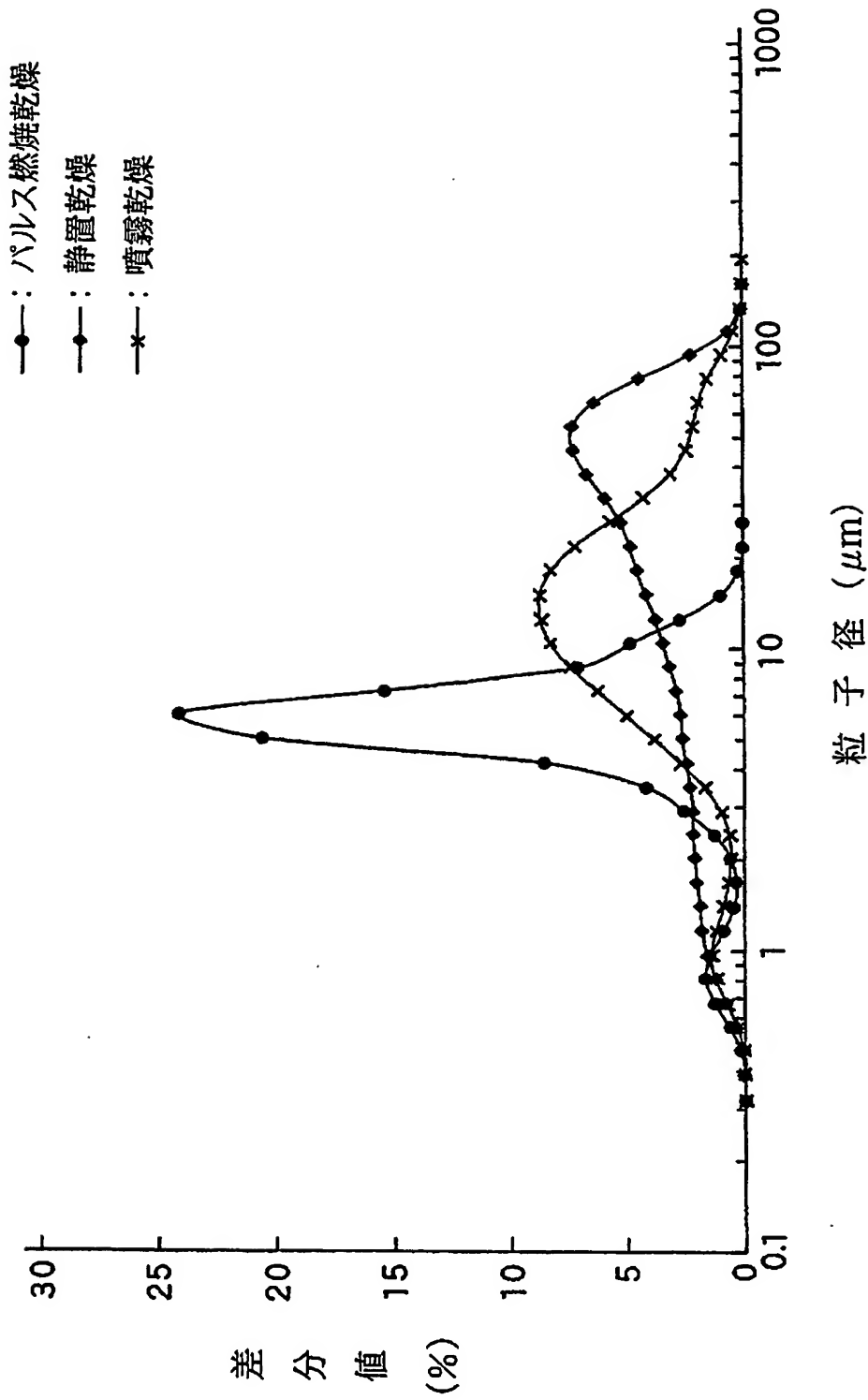
##### 【図1】

ジルコニア水和物微粒子の加水分解スラリーを、パルス燃焼乾燥、静置乾燥または噴霧乾燥して得たジルコニア水和物粉末の粒子径分布である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粒子径分布がシャープなジルコニア原料粉末を得るために、ジルコニア水和物微粒子スラリーの粉末化の際に、粒子同士の熱による凝集や付着などを抑制する、ジルコニア水和物微粒子スラリーの新規な粉末化方法を提供する。

【解決手段】 ジルコニア水和物微粒子スラリーを、パルス燃焼ガスに接触させるジルコニア水和物微粒子の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 JP-13702  
【提出日】 平成15年11月 5日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2002-325655  
【承継人】  
【識別番号】 000003159  
【氏名又は名称】 東レ株式会社  
【承継人代理人】  
【識別番号】 100065226  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 朝日奈 宗太  
【電話番号】 06-6943-8922  
【承継人代理人】  
【識別番号】 100098257  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 佐木 啓二  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 001627  
【納付金額】 4,200円

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-325655
受付番号	50301831487
書類名	出願人名義変更届
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成15年12月17日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】	000003159
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
【氏名又は名称】	東レ株式会社

## 【承継人代理人】

申請人

【識別番号】	100065226
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2丁目2番22号 NS ビル 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】	朝日奈 宗太
----------	--------

## 【承継人代理人】

【識別番号】	100098257
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区谷町2-2-22 NSビル 7階 朝日奈特許事務所

【氏名又は名称】	佐木 啓二
----------	-------

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 6 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 5 0 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地  
氏 名 第一工業製薬株式会社

特願 2002-325655

出願人履歴情報

識別番号

[302010884]

1. 変更年月日

2002年 2月 7日

[変更理由]

新規登録

住所

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

氏名

パルテック株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 6 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 5 9 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**